

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-156222

(43)Date of publication of application : 02.12.1981

(51)Int.Cl. C07C 15/14
C07C 2/66
// B01J 21/12

(21)Application number : 55-059515

(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.1980

(72)Inventor : YAMANE MAMORU
MUKAI YUTAKA
SATO YASUKAZU
OZAKI HIROMI

(54) PREPARATION OF ALKYLBIIPHENYL RICH IN M - AND P- SUBSTITUTION
PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled substance rich in m- and p- substitution products, simply without problems of corrosion of apparatuses and pollution, by reacting biphenyl with a lower olefin in the presence of a catalyst, e.g. silica -alumina or zeolite, under given conditions.

CONSTITUTION: One mole biphenyl is reacted with 0.5W5mol lower olefin in the presence of a catalyst, e.g. silica-alumina or zeolite, at 180° C or above, to give an alkylbiphenyl rich in the m- and p- substitution products. The silica-alumina catalyst has an alumina content of 10W30wt%, and the zeolite catalyst is any of the natural or synthetic ones and may be used alone or in a mixture. The particle diameter of the catalyst is most preferably 20W150 μ , and the catalyst is activated by calcining in the air at 400W850° C. The amount of the catalyst is 0.5W10wt%, preferably 1W5wt%, based on the biphenyl.

USE: An electrical insulating oil, a solvent for pressure-sensitive paper and a heating medium oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—156222

⑤Int. Cl.³
C 07 C 15/14
2/66
// B 01 J 21/12

識別記号

庁内整理番号
7248—4H
7248—4H
7202—4G

⑬公開 昭和56年(1981)12月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ m-, p-, 位置換体に富むアルキルビフェニ
ルの製造方法

⑯特 願 昭55—59515

⑰出 願 昭55(1980)5月7日

⑱発 明 者 山根守

戸田市新曽南3丁目17番35号日
本鉱業株式会社中央研究所内

⑲発 明 者 向井豊

戸田市新曽南3丁目17番35号日
本鉱業株式会社中央研究所内

⑳発 明 者 佐藤保和

戸田市新曽南3丁目17番35号日
本鉱業株式会社中央研究所内

㉑発 明 者 尾崎博己

戸田市新曽南3丁目17番35号日
本鉱業株式会社中央研究所内

㉒出 願 人 日本鉱業株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1
号

㉓代 理 人 弁理士 並川啓志

明 細 書

1. 発明の名称

m-, p-, 位置換体に富むアルキルビフェニ
ルの製造方法

2. 特許請求の範囲

ビフェニルに対して、0.5～10重量%のシ
リカーアルミナ触媒又はゼオライト触媒もしく
は両者の混合触媒の存在下に、180℃以上の
温度で、ビフェニル1モルに対して0.5～5モ
ルの低級オレフィンと接触させることを特徴と
する m-, p-, 位置換体に富むアルキルビフェニ
ルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ビフェニルからアルキルビフェニ
ルを製造する方法に係るもので、特にビフェニ
ルと低級オレフィンとの反応により m-, p-, 位
置換体に富むアルキルビフェニルの製造方法に
関する。

一般に、芳香族化合物とオレフィンとのアル

キル化反応は無水塩化アルミニウム、フッ化水
素、硫酸等のフリーデルクラフツ触媒の存在下
に行なわれている。これらの反応によつて得ら
れるアルキルビフェニル中には通常 o-, m-,
p-, 位の置換体が混在している。これらの置換
体のうちでも、o-位置換体は他の置換体に比
べて沸点が低く、又熱安定性が悪いため、電気
絶縁油、感圧紙溶剤或いは熱媒体油等に使用す
る場合、品質上問題が生じる。

従来エチルビフェニル中の o-位置換体であ
る 2-エチルビフェニルの収率を少なくする方
法として、フリーデルクラフツ触媒の存在下
に、ビフェニルとエチレンを一定条件下に反応
させる方法(米国特許 3,247,275号)又はエチ
ルベンゼン類とビフェニルとのトランスアルキ
ル化による方法(特公昭47-15945)が
提案されている。しかしながら、これらはいず
れも無水塩化アルミニウム等のフリーデルク
ラフツ触媒を用いるために、防食対策を施した
装置を要するし、又、使用後の触媒の処理及び

廃棄等に不都合な腐蝕が発生する等公害対策上にも問題があり好ましいものではない。又、特にこれらの触媒を用いると製品中に微量のハロゲンイオン例えば塩素イオン等が残存し、電気絶縁性を悪化させる等品質上にも問題を生じ、さらに後者の場合は、エチルベンゼン類の合成反応と^{さらに}ビフェニルと^のトランスアルキル化の二段階の反応を経由する必要がある、あまり経済的でない。

本発明者は、これらの問題点を解決するため鋭意検討した結果、シリカ-アルミナ、ゼオライト等の触媒の存在下に、一定の条件にて、ビフェニルと低級オレフィンとを反応させることにより m -、 p -、位置換体に富むアルキルビフェニルを製造できることを見出した。

すなわち本発明は、ビフェニルに対して0.5～5重量%のシリカ-アルミナ触媒又はゼオライト触媒もしくは両者の混合触媒の存在下に、180℃以上の温度で、ビフェニル1モルに対して0.5～5モルの低級オレフィンを接触させ

- 5 -

ある。

触媒量はビフェニルに対して0.5重量%以上で充分にアルキル化反応が進行するが、反応速度及び反応生成物との分離性等、さらには経済性を考慮すると0.5～1.0重量%がよいが特に1～5重量%が好ましい。

本発明に用いる低級オレフィンはエチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等であり、ガス状で前記触媒を分散させた液状のビフェニル中に連続的に吹き込むことにより接触させても又、液状でビフェニル中に連続的に滴下して接触させてもよい。この反応温度は触媒の活性により多少は変化するが、180℃以上の温度で o -位置換体の収量が、 m -、 p -位置換体の収量に対して相対的に減少する。この傾向は温度が高くなるに従い顕著になるが、ビフェニルの沸点が255℃であり操業の容易さを考慮すれば常圧もしくは若干の加圧下において、200～300℃の温度で操作することが好ましい。さらに、この反応においてビフェニル1モルに対

ることを特徴とするものであり m -、 p -、位置換体に富むアルキルビフェニルの新たな製造方法を提案することを目的とするものである。

以下本発明について詳細に述べる。

本発明におけるシリカ-アルミナ触媒及びゼオライト触媒は、一般に石油留分の流動接触分解触媒として用いられているものが好適に使用し得る。即ち、シリカ-アルミナ触媒はアルミナ含量が10～30重量%のものであり又、ゼオライト触媒は天然系及び合成系のいずれのものでよい。これらの触媒は単独でも、混合しても勿論、何ら支障はない。又触媒の粒径は20～150 μ のものが接触効率及び反応生成物との分離上好ましい。尚、これらの触媒は、400～850℃の温度で大気中にて焼成することにより、活性が生じる。この焼成温度はこの範囲では高温の方がより活性を高めることができるが850℃以上になると触媒の活性が低下する傾向にあり好ましくない。400℃以下での焼成では、ほとんど活性が生じない傾向に

- 4 -

して接触させる低級オレフィンの量は0.5モル以下であればアルキルビフェニルの収量が減少し、又5モル以上であれば未反応の低級オレフィンが大量に残り、又アルキルビフェニルのうちでもポリアルキルビフェニルの生成量が増加するため、低級オレフィンの量はアルキルビフェニル1モルに対して0.5～5モルとする必要がある。

尚本発明においては、ビフェニルは、飽和炭化水素等の溶剤に溶解させて用いることも勿論できるがビフェニルの融点が71℃であるため反応生成物等の分離を考慮すれば、溶剤等に溶解させずに、熔融したビフェニルと直接に反応させることが好ましい。

以上のような本発明は、無水塩化アルミニウム等のフリーデル-クラフツ触媒を用いないため、装置の腐食或いは公害上の問題等も発生せず、極めて簡易な方法により m -、 p -位置換体に富んだアルキルビフェニルを製造することができるものであり、工業的に有意義なものであ

- 5 -

- 6 -

る。

以下に、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に述べる。

実施例1～9、比較例1～3

ビフェニル100g及び第1表に示す性状を有する触媒1gをフラスコに採取し攪拌しながら、第2表に示す条件にてオレフィンガスを連続的に吹き込み反応させた。反応後の収率及び組成を第3表に示した。

第1表

触媒符号	A	B	O	D	E	F	G	H	I
タイプ	シリカ-アルミナ		合成ゼオライト				天然ゼオライト		
組成 (wt%)	Δ ₂ O ₃	28.6	13.8	14.8		29.0	11.3	11.3	
	SiO ₂	60.4	75.4	73.4		58.5	68.3	68.3	
平均粒径 (μ)	60	60	60	60		60	60	60	
焼成温度 (℃)	400	550	650	400	550	800	550	700	
焼成時間 (hr)	5								

第2表

項目	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
触媒符号	E	O	B	F	G	B	B	H	I	D	A	B
触媒量 (g)	0.5	1	1	0.5	2	2	2	5	5	5	5	5
低級オレフィンの種類	プロピレン	プロピレン	プロピレン	イソブテン	プロピレン	プロピレン	エチレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン
低級オレフィンの吹込速度 (ml/hr)	200	200	200	100	100	200	100	100	100	100	200	200
反応温度 (℃)	180	200	200	200	220	230	250	250	250	140	160	160
反応時間 (hr)	2	2	2	4	4	2	4	4	4	4	2	2

第3表

項目	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
モノアルキルビフェニルの収率 (wt%)	75	82	85	92	78	89	92	75	75	20	45	75
モノアルキルビフェニルの組成 (wt%)	O-位置換体	25	5	5	4	2	1	0	0	45	40	55
	m-位置換体	25	57	58	57	38	39	40	40	16	20	22
	P-位置換体	52	58	59	59	40	60	60	60	59	40	43

- 7 -

- 8 -

参考例

前記第2表のBの触媒1g及びビフェニル100gをフラスコに採取し、攪拌しながら第4表に示す各温度にてプロピレンガスを200 ml/hrの速度で連続的に吹き込みアルキルビフェニルの反応率が約50%になるまで反応させた。この結果を第4表及び図に示す。

第4表

参考例	1	2	3	4	5	6
反応温度 (℃)	120	140	160	180	200	220
アルキルビフェニルの組成 (wt%)	O-位置換体	49	48	36	34	33
	m-位置換体	14	15	16	17	19
	P-位置換体	57	57	58	59	43

以上の実施例、比較例、参考例より明らかなように、反応温度が180℃以上になると急激にO-位置換体(図中のA)の収率が減少し、m-, P-位置換体(図中のO, B)が増加する。

- 9 -

とが分かる。

4. 図面の簡単な説明

図は、生成アルキルビフェニル中のO-, m-, P-位置換体の比率と反応温度との関係を示す。図中AはO-位置換体、BはP-位置換体、Oはm-位置換体の収率をそれぞれ示す。

特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人 弁理士(7569) 並川啓志

